

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	
3/00		3/00	
// C 0 1 B 19/04		C 0 1 B 19/04	H

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願2001-267379(P2001-267379)	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成13年 9 月 4 日 (2001. 9. 4)	(71)出願人	000006792 理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
		(72)発明者	浅見 晴洋 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
		(74)代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ナノワイヤ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 電子及び光集積回路の配線等の種々の応用が可能な新規ナノワイヤを、簡便な方法により製造する。

【解決手段】 自己組織的構造形成を利用して、超微粒子を線状に単粒子配列させてなり、その平均幅が超微粒子の平均直径の1～5倍であるナノワイヤを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 超微粒子が線状に単粒子配列を形成してなり、その平均幅が超微粒子の平均直径の1～5倍の範囲であるナノワイヤ。

【請求項2】 超微粒子の平均直径が0.5～100nmの範囲である請求項1に記載のナノワイヤ。

【請求項3】 ナノワイヤの幅が0.5～1000nm、長さが5nm～10000nmの範囲である請求項1又は2に記載のナノワイヤ。

【請求項4】 超微粒子が、金属、半導体、酸化物、色素及び高分子から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項1～3のいずれかに記載のナノワイヤ。

【請求項5】 超微粒子が、その表面に有機化合物が配位、吸着又は結合してなるものである請求項1～4のいずれかに記載のナノワイヤ。

【請求項6】 液相表面に、該液相に不溶の溶媒に超微粒子を分散又は溶解させた超微粒子含有液を展開することを含むことからなる請求項1～5のいずれかに記載のナノワイヤの製造方法。

【請求項7】 液相として、水、有機溶媒及び液体金属から選択される少なくとも1種を用いることを特徴とする請求項6に記載のナノワイヤの製造方法。

【請求項8】 超微粒子含有液の溶媒として、水及び有機溶媒から選択される少なくとも1種を用いることを特徴とする請求項6又は7に記載のナノワイヤの製造方法。

【請求項9】 超微粒子含有液中の超微粒子の濃度が、0.01mg/ml～10mg/mlの範囲であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載のナノワイヤの製造方法。

【請求項10】 超微粒子含有液を液相表面に展開後、液相表面に形成されたナノワイヤを固体基板上に転写することを更に含む請求項6に記載のナノワイヤの製造方法。

【請求項11】 固体基板が、用いる超微粒子の平均直径の1/2倍以下の平均表面粗さである請求項10に記載のナノワイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規ナノワイヤ及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、自己組織的構造形成を利用して、超微粒子を線状に単粒子配列させてなる新規ナノワイヤに関する。本発明のナノワイヤは、1種類以上の超微粒子から構成され、それがナノメートルの幅で線状につながった構造であり、電子及び光集積回路の配線として利用可能である。

【0002】

【従来の技術】近年、金属、半導体、酸化物、色素、導電性高分子などのナノオーダー（数nm～数十nm）のサイズをもつ超微粒子（コロイド粒子、ナノ結晶（Nano

crystal）、ナノ粒子（Nanoparticle）、あるいは量子ドット（Quantum dot）等とも呼称される場合もある）がバルクとは異なる物性を示すため注目を集めている。例えば半導体超微粒子の場合、光によって生成されるキャリアが、粒子内に閉じ込められる結果、微粒子サイズが減少すると共にバンドギャップや励起子エネルギーの増加が起こる（例えば、Gaponenko著、Optical properties of Semiconductor Nanocrystals）。つまり量子サイズ効果が発現し、キャリアの閉じ込めにより、例えば非線形光学特性の増大がみられ、超高速光スイッチング素子などへの応用が期待されている。また粒子のサイズを変えることで、発光波長をコントロール可能であり、エレクトロルミネッセンスを用いた表示材料への応用も期待されている。このような半導体超微粒子、金属超微粒子などの超微粒子は、化学合成により作製することができ、これらの超微粒子の表面に有機配位子を配位、吸着、結合させることで、様々な溶媒に溶解させることができる。

【0003】一方、LSIなどの電子集積回路に用いられている配線は、アルミニウムからなり、フォトリソグラフィを用いて微細でかつ設計されたパターンに加工するのが一般的である。また微細なパターンを形成させる方法として、ドライエッチングによる方法が知られている。例えば反応イオンビームエッチング（RIE）などが挙げられるが、これらの方法ではナノメートルスケールの配線を作製するのは難しいのが現状である。ナノメートルスケールの構造を作製する方法として、走査トンネル顕微鏡（STM）、原子間力顕微鏡（AFM）を用いれば、ナノメートルスケールの配線等を作製する事が可能であるが、大面積化することは容易ではない。

【0004】ナノワイヤを作製する方法として、例えばSiウエハ上に金の0.5～1nmのアイランド結晶を蒸着法により成長させ、そこにSiH₄とHeの混合気体を導入することにより、金を触媒としてSiのナノワイヤを形成させることができる（Jae-Young et al., J. Phys. Chem. B 2000, 104, 11864）。また半導体であるCdSeナノワイヤを、ポーラスアルミナをテンプレートとしてアルミナのボア（直径20nm、長さ28mm）に電気化学的に合成させる方法も報告されている（Dongsheng Xu et al., J. Phys. Chem. B 2000, 104, 5061）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、超微粒子を単粒子配列したナノスケールの線状の構造を有する新規ナノワイヤを提供することにある。本発明の更なる目的は、簡便な方法により、電子及び光集積回路の配線等の種々の応用が可能な新規ナノワイヤを製造することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を

克服すべく鋭意検討を重ねた結果、例えば気液界面を利用して、自発的な構造形成条件を制御することにより、自己組織的に超微粒子を単粒子配列したナノスケールの線状の構造を有するナノワイヤを製造できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】即ち本発明は、超微粒子が線状に単粒子配列を形成してなる新規ナノワイヤを提供するものである。ここで、単粒子配列を形成してなるナノワイヤとは、超微粒子が高さ方向において単粒子配列であることを意味する。単粒子配列の幅方向については、基本的には単粒子配列であるが、複数粒子配列であっても複数粒子配列部分が含まれていてもよい。本発明のナノワイヤの平均幅は超微粒子の平均直径の通常1～5倍の範囲である。具体的には、超微粒子の平均直径（粒子径）は通常0.5～100nm、好ましくは1nm～50nm、より好ましくは2nm～10nmである。本発明のナノワイヤの幅はその用途に応じて適宜設定することができ、好ましくは0.5～1000nmである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明のナノワイヤを形成する超微粒子の材料としては、溶媒に可溶又は分散可能であれば特に制限無く使用することができる。ただし、超微粒子を溶媒に溶解又は分散した液を、この溶媒とは異なる液面（サブフェーズ）上に滴下して作製するため、超微粒子がサブフェーズに不溶である必要がある。具体的には、金属、半導体、酸化物、色素、導電性高分子及び非導電性高分子等の微粒子又は分子等が挙げられる。

【0009】上記金属としては、例えば、Au、Ag、Pt、Pd、Co、Fe、Ni、Cr、Mn、Al等が挙げられ、また合金も使用することができる。

【0010】上記半導体としては、例えば、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫等の周期表第14族元素の単体、リン（黒リン）等の周期表第15族元素の単体、セレン、テルル等の周期表第16族元素の単体、炭化ケイ素（SiC）等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、酸化錫（IV）（SnO₂）、硫化錫（II, IV）（Sn(II)Sn(IV)S₃）、硫化錫（IV）（SnS₂）、硫化錫（II）（SnS）、セレン化錫（II）（SnSe）、テルル化錫（II）（SnTe）、硫化鉛（II）（PbS）、セレン化鉛（II）（PbSe）、テルル化鉛（II）（PbTe）等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、窒化ホウ素（BN）、リン化ホウ素（BP）、砒化ホウ素（BAS）、窒化アルミニウム（AlN）、リン化アルミニウム（AlP）、砒化アルミニウム（AlAs）、アンチモン化アルミニウム（AlSb）、窒化ガリウム（GaN）、リン化ガリウム（GaP）、砒化ガリウム（GaAs）、アンチモン化ガリウム（GaSb）、窒化インジウム（InN）、リン化インジウム（InP）、砒化インジウム（InAs）

s）、アンチモン化インジウム（InSb）等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物、硫化アルミニウム（Al₂S₃）、セレン化アルミニウム（Al₂Se₃）、硫化ガリウム（Ga₂S₃）、セレン化ガリウム（Ga₂Se₃）、テルル化ガリウム（Ga₂Te₃）、酸化インジウム（In₂O₃）、硫化インジウム（In₂S₃）、セレン化インジウム（In₂Se₃）、テルル化インジウム（In₂Te₃）等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化タリウム（I）（TlCl）、臭化タリウム（I）（TlBr）、ヨウ化タリウム（I）（TlI）等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化亜鉛（ZnO）、硫化亜鉛（ZnS）、セレン化亜鉛（ZnSe）、テルル化亜鉛（ZnTe）、酸化カドミウム（CdO）、硫化カドミウム（CdS）、セレン化カドミウム（CdSe）、テルル化カドミウム（CdTe）、硫化水銀（HgS）、セレン化水銀（HgSe）、テルル化水銀（HgTe）等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化砒素（III）（As₂S₃）、セレン化砒素（III）（As₂Se₃）、テルル化砒素（III）（As₂Te₃）、硫化アンチモン（III）（Sb₂S₃）、セレン化アンチモン（III）（Sb₂Se₃）、テルル化アンチモン（III）（Sb₂Te₃）、硫化ビスマス（III）（Bi₂S₃）、セレン化ビスマス（III）（Bi₂Se₃）、テルル化ビスマス（III）（Bi₂Te₃）等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化銅（I）（Cu₂O）等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化銅（I）（CuCl）、臭化銅（I）（CuBr）、ヨウ化銅（I）（CuI）、塩化銀（AgCl）、臭化銀（AgBr）等の周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化ニッケル（II）（NiO）等の周期表第10族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化コバルト（II）（CoO）、硫化コバルト（II）（CoS）等の周期表第9族元素と周期表第16族元素との化合物、四酸化三鉄（Fe₃O₄）、硫化鉄（II）（FeS）等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化マンガン（II）（MnO）等の周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化モリブデン（IV）（MoS₂）、酸化タングステン（IV）（WO₂）等の周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化バナジウム（II）（VO）、酸化バナジウム（IV）（VO₂）、酸化タンタル（V）（Ta₂O₅）等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化チタン（TiO₂、Ti₂O₅、Ti₂O₃、Ti₅O₉等）等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化マグネシウム（MgS）、セレン化マグネシウム（MgSe）等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化カドミウム（II）クロム（III）（CdCr₂O₄）、セレン化カドミウム（II）クロム（III）

(CdCr_2Se_4)、硫化銅(II)クロム(III)(CuCr_2S_4)、セレン化水銀(II)クロム(III)(HgCr_2Se_4)等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネート(BaTiO_3)等が挙げられる。これらの半導体には、構成元素以外の元素が含有されていても構わない。

【0011】上記酸化物としては、例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 などが例示される。またこれらの酸化物には、構成元素以外の添加元素が含有されていても構わない。

【0012】上記色素としては、例えば、無金属フタロシアニン、金属含有フタロシアニン、ペリノン系顔料、チオインジゴ、キナクリドン、ペリレン系顔料、アントラキノ系顔料、アゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、トリスアゾ系顔料、テトラキス系アゾ顔料、シアニン系顔料等の有機光伝導性粒子が挙げられる。更に、多環キノ、ピリリウム塩、チオピリリウム塩、インジゴ、アントアントロン、ピラントロン等の各種有機顔料、染料が使用できる。

【0013】非導電性高分子又は導電性高分子としては、例えば、ポリスチレン系高分子、ポリメチルメタクリレート系高分子、ポリブタジエン系高分子、ポリビニルピリジン系高分子、ポリイソプレン系高分子、ポリカーボネート系高分子、ポリフェニレンオキシド系高分子、ポリパラフェニレン系高分子、ポリパラフェニレンビニレン系高分子、ポリチオフエン系高分子、ポリアニリン系高分子、ポリビニルカルバゾール系高分子、またはこれらを含む共重合体等が挙げられる。

【0014】また、本発明の超微粒子は、これらの材料の表面に有機化合物が配位、吸着又は結合等により、被覆されていることが好ましい。すなわち、微粒子を凝集させずに、可及的均一に分散する目的で、有機配位子をその表面に結合することができる。該有機化合物として、チオール系化合物、アミン系化合物、リン酸系化合物などが挙げられる。

【0015】かかる有機配位子の効果は、特に超微粒子が半導体、金属、又は遷移金属の塩のような無機物質の場合の大きく、中でも半導体又は金属の超微粒子の場合に顕著となる。具体的な有機配位子の構造として、メルカプト基(又はチオール基; $-\text{SH}$)やホスフィンオキシド基($\text{P}=\text{O}$)を有する有機分子が半導体又は金属の超微粒子の表面に強く結合するので好適である。また、例えば、Y. Shiraishiら; J. Mol. Catal., 141巻、187頁(1999)に記載があるように、ポリアクリル酸等の配位性高分子も有機配位子の一例として好適に用いることができる。

【0016】本発明のナノワイヤの製造方法としては、液相表面に、上記超微粒子を該液相に不溶の溶媒に分散又は溶解させた超微粒子含有液を展開することにより、気液界面上に線状の単粒子配列を自己組織的に形成させ

る方法を挙げることができる。具体的には、例えばラングミュアプロジェクト法のように、水面上に少量の超微粒子を溶解又は分散した希薄溶液を滴下する方法を利用することにより、超微粒子を気液界面上で、自己組織的に一次元の鎖状に単粒子配列させることができる。滴下した溶液は、水に溶解することなく、水面上を拡散、溶媒のみが蒸発し、最終的に超微粒子のみが単粒子層として水面上に形成される。

【0017】この時用いられる超微粒子を溶かした溶液の濃度を希薄とするか、あるいは展開する液相の面積を広くすることが好ましく、これにより、始めに形成される単粒子膜の面内の粒子密度を極めて低くすることができる。つまり粒子個々がまばらに水面上に浮いている状態とすることができる。この水面上に形成された単粒子層の領域を狭くする操作を更に行うと、単粒子層ではあるが粒子密度の高い単粒子配列が形成される。即ち、粒子の二次元密度が増加してゆき、衝突した粒子の間に働く相互作用(例えば、双極子相互作用、静電的相互作用、磁氣的相互作用等)により、該相互作用を安定化する配置で粒子同士が付着し、徐々に直鎖状に成長していくと考えられる。

【0018】超微粒子を展開する液相(サブフェース)としては、超微粒子を溶解しないものであれば特に限定されず、例えば、水、有機溶媒、液体金属等を用いることができる。具体的には、有機溶媒系として、アセトン、エタノール、メタノール、ブタノール、トルエン、キシレン、ヘキサン、ピリジン、クロロフォルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ベンゼン、ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。また液体金属としては、Hg、Ga、In、Snなどが挙げられる。

【0019】超微粒子を溶解又は分散させる溶媒としては、超微粒子を溶解又は分散した液(超微粒子含有液)を滴下する液相(サブフェーズ)と異なる溶媒であれば特に限定されず、例えば水又は有機溶媒等が挙げられる。有機溶媒として、例えば、アセトン、エタノール、メタノール、ブタノール、トルエン、キシレン、ヘキサン、ピリジン、クロロフォルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ベンゼン、ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらは水及び有機溶媒等は、それぞれ単独で用いても、2種類以上の混合溶媒であってもかまわない。また超微粒子含有液中の超微粒子の濃度は、 $0.01\text{mg/ml} \sim 10\text{mg/ml}$ の範囲であることが好ましい。

【0020】本発明においては、上記の如くして得られた液相上のナノワイヤを、更に固体基板上に転写することができる。転写方法としては、例えば、固体基板を水平に上記ナノワイヤの形成された液相界面に近づけ、単粒子層に付着後、基板をほぼ水平に引き上げることに

り、液相上のナノワイヤを固体基板上に転写する方法、予め固体基板を液相界面に適当な角度で浸漬しておき、次いで液相上にナノワイヤを形成し、該基板を適当な角度で引き上げるることにより、液相上のナノワイヤを固体基板上に転写する方法、予め固体基板を液相に水平に浸漬しておき、次いで液相上にナノワイヤを形成し、容器の下方から液を抜く等により液面を下げて、ナノワイヤを固体基板上に堆積させることにより転写する方法等を挙げることができる。

【0021】本発明に用いられる固体基板は、用いる超微粒子の平均直径の好ましくは1/2倍以下、より好ましくは1/10倍以下の平均表面粗さであることが好ましい。これにより、直線状であり且つ綿密なナノワイヤを形成しやすくなり、好ましい。

【0022】固体基板の材料としては、混合溶液（超微粒子含有液）中の溶媒、サブフェーズを構成する溶媒に不溶であれば特に制限はない。具体的には、 SiO_2 、 Si ウエハ等の半導体・絶縁物、グラファイト、雲母等の層状物質、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、ニッケル、金、銀等の金属、酸化スズ、インジウム錫酸化物等の金属酸化物、及びこれらの金属や金属酸化物のラミネート物、あるいは表面にアルミニウム、銅、パラジウム、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性層を設けたポリエステルフィルム等の高分子フィルム、紙等が挙げられる。また、該混合液中の超微粒子と親和性を有する無機化合物又は有機化合物を用いてパターンを形成させた固体基板を用いてもよい。

【0023】さらに固体基板上に金属、金属酸化物、有機化合物等を蒸着、スパッタリングしたもの、ラングミュアプロジェクト（LB）法、自己集積（セルフアセンブリ）法により有機物を固体基板上に積層させたものや、有機・無機多層膜あるいは有機・無機複合多層膜を基板として用いることもできる。

【0024】本発明の超微粒子が線状に単粒子配列を形成してなるナノワイヤは、LSIなどの電子デバイス、光集積回路の配線、フィールドエミッションディスプレイ用の電子発生源等として、種々の応用が可能である。

【0025】

【実施例】以下に実施例により本発明の具体的内容を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0026】実施例1

ラングミュアトラフに純水を入れ、その水面上に約0.8mgのTOPD（トリオクチルホスフィンオキシド）被覆したCdSeナノ粒子（平均直径5nm）をクロロフォルム1mlに溶解し、マイクロシリンジを用いて、該溶液を水面上に100ml滴下する。滴下後、溶媒を蒸発させ、徐々にバリアを使って単粒子層を圧縮してゆく。次いで、バリアを停止し、水平付着法により水面状に形成された単粒子層を Si ウエハ基板に転写した。

【0027】作製された膜の構造を確認するために、原子間力顕微鏡（AFM）観察を実施した。図1にAFM観察した単粒子膜の表面構造を示す。このように、線状の構造が Si 基板上に形成されていることがわかった。このワイヤの高さは、約5nmと超微粒子1個の直径に相当し、これらにみられるワイヤは、単粒子層になっていると考えられる。またこのワイヤの幅は、約50nmであった。図1に示してある矢印の領域の断面プロフィールを見ると、1つの山の形状になっていることが確認された（図2）。一方、このワイヤの構造を詳細に調べると、1本のワイヤの中に、約90nmの幅を持つ領域がみられ、その断面プロフィールを見ると、2つの山が重なった形状を呈しており、約50nmの幅の部分の断面プロフィールと異なることがわかった。またAFM探針の形状のため、横方向の分解能が数10nm程度であることを考慮すると、上述の結果より、図1のワイヤは、単粒子が数珠状につらなったワイヤになっていると考えられる。

【0028】

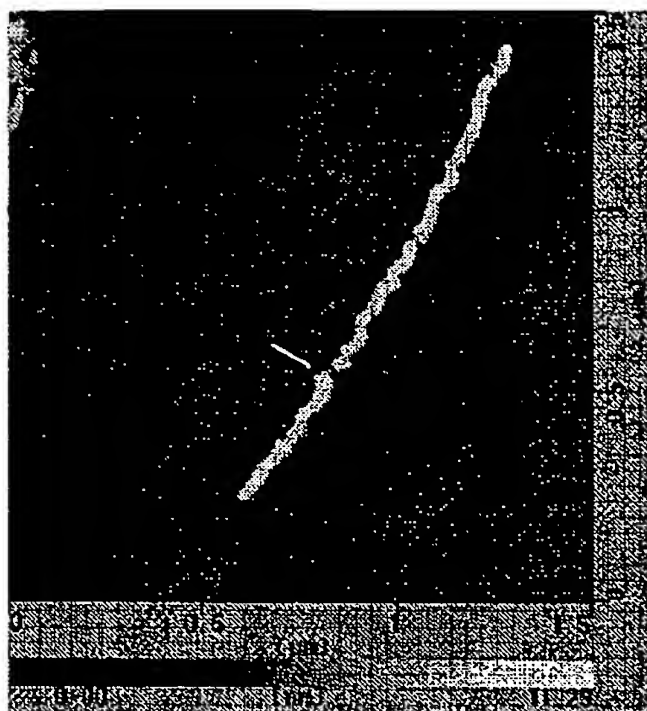
【発明の効果】本発明のナノワイヤは、超微粒子が線状に単粒子配列した構造であって、その幅が超微粒子の平均直径の1～5倍のものであり、例えばナノワイヤが電子伝導性を有する場合、LSIなどの電子集積回路の配線への応用が、また、該ナノワイヤが光導波路として利用できる場合、光集積回路の配線等への応用が期待される。また、本発明のナノワイヤは、気液界面を利用して自己組織的に形成させることにより、簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

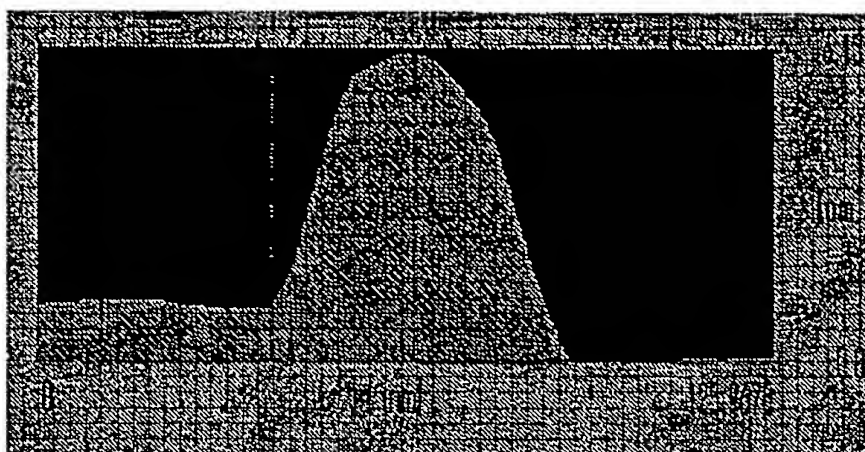
【図1】 Si ウエハ上のCdSeナノワイヤを原子間力顕微鏡により観察した写真である。

【図2】 図1に示してあるCdSeナノワイヤの矢印の部分の断面形状を示した図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 神谷 格
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

(72)発明者 原 正彦
埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内
(72)発明者 中村 史夫
埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内